

**MICROCELLULAR THERMOPLASTIC FOAMED WITH SUPERCRITICAL FLUID****Patent number:** JP6506724T**Publication date:** 1994-07-28**Inventor:****Applicant:****Classification:****- International:** **B29C44/34; C08J9/12; B29C44/34; C08J9/00;** (IPC1-7):  
C08J9/12; C08L101/00**- european:** B29C44/34F2; B29C44/34J6; C08J9/12B**Application number:** JP19920510863T 19920403**Priority number(s):** WO1992US02690 19920403; US19910682116  
19910405**Also published as:**

WO9217533 (A1)

EP0580777 (A1)

US5158986 (A1)

EP0580777 (A4)

EP0580777 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP6506724T

Abstract of corresponding document: **US5158986**

A supermicrocellular foamed material and a method for producing such material, the material to be foamed such as a polymerplastic material, having a supercritical fluid, such as carbon dioxide in its supercritical state, introduced into the material to form a foamed fluid/material system having a plurality of cells distributed substantially throughout the material. Cell densities lying in a range from about 10<sup>9</sup> to about 10<sup>15</sup> per cubic centimeter of the material can be achieved with the average cell sizes being at least less than 2.0 microns and preferably in a range from about 0.1 micron to about 1.0 micron.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009238799 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-366220/199244

XRAM Acc No: C92-162639

XRPX Acc No: N92-279096

**Super microcellular foamed material produced in high yield - comprises a polymer which is foamed by a supercritical fluid, and forms cells by thermal destabilisation**

Patent Assignee: MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY (MASI )

Inventor: BALDWIN D F; CHA S W; PARK C B; SUH N P

Number of Countries: 019 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9217533	A1	19921015	WO 92US2690	A	19920403	199244	B
US 5158986	A	19921027	US 91682116	A	19910405	199246	
EP 580777	A1	19940202	EP 92911661	A	19920403	199405	
			WO 92US2690	A	19920403		
US 5334356	A	19940802	US 91682116	A	19910405	199430	
			US 92934570	A	19920824		
JP 6506724	W	19940728	JP 92510863	A	19920403	199434	
			WO 92US2690	A	19920403		
EP 580777	A4	19940302	EP 92911661	A		199529	
JP 2625576	B2	19970702	JP 92510863	A	19920403	199731	
			WO 92US2690	A	19920403		
CA 2107355	C	19990720	CA 2107355	A	19920403	199948	
			WO 92US2690	A	19920403		
EP 985511	A2	20000315	EP 92911661	A	19920403	200018	
			EP 99121925	A	19920403		
KR 171911	B1	19990330	WO 92US2690	A	19920403	200045	
			KR 93702996	A	19931005		
EP 580777	B1	20020213	EP 92911661	A	19920403	200212	
			WO 92US2690	A	19920403		
			EP 99121925	A	19920403		
DE 69232415	E	20020321	DE 92632415	A	19920403	200227	
			EP 92911661	A	19920403		
			WO 92US2690	A	19920403		
US 37932	E	20021210	US 91682116	A	19910405	200305	
			US 92934570	A	19920824		
			US 96692060	A	19960802		
EP 985511	B1	20050928	EP 99121925	A	19920403	200564	
			EP 92911661	A	19921022		
DE 69233554	E	20060209	DE 92633554	A	19920403	200617	
			EP 99121925	A	19920403		

Priority Applications (No Type Date): US 91682116 A 19910405; US 92934570 A 19920824; US 96692060 A 19960802

Cited Patents: US 4873218; US 4906672; US 5120559; EP 112058

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9217533 A1 E 37 C08J-009/12

Designated States (National): CA JP KR

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE

US 5158986 A 18 C08J-009/00

EP 580777 A1 E C08J-009/12 Based on patent WO 9217533

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL SE

US 5334356 A 19 C08F-002/00 Div ex application US 91682116

Div ex patent US 5158986

JP 6506724 W 28 C08J-009/12 Based on patent WO 9217533

EP 580777	A4	C08J-009/12	
JP 2625576	B2	16 C08J-009/12	Previous Publ. patent JP 6506724 Based on patent WO 9217533
CA 2107355	C E	C08J-009/12	Based on patent WO 9217533
EP 985511	A2 E	B29C-044/34	Div ex application EP 92911661 Div ex patent EP 580777
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL SE			
KR 171911	B1	C08J-009/12	
EP 580777	B1 E	C08J-009/12	Related to application EP 99121925 Related to patent EP 985511 Based on patent WO 9217533
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL SE			
DE 69232415	E	C08J-009/12	Based on patent EP 580777 Based on patent WO 9217533
US 37932	E	B32B-027/04	Div ex application US 91682116 Div ex patent US 5158986
EP 985511	B1 E	C08J-009/12	Reissue of patent US 5334356 Div ex application EP 92911661 Div ex patent EP 580777
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL SE			
DE 69233554	E	C08J-009/00	Based on patent EP 985511

**Abstract (Basic): WO 9217533 A**

Super-microcellular foamed material comprises a polymer which is foamed by a supercritical fluid introduced at a first selected pressure and temp. Subsequent increase and reduction of the temp. and pressure causes thermal destabilisation to form cells having a density in the range 10 power 9 to 10 power 15 cells per cu. cm., with an average size of less than 2 microns, and a total vol. in the range 20-90 fraction percent.

The polymer can be selected from the group consisting of amorphous polymers, semi-crystalline polymers, liquid crystal polymers, thermoplastic polymers, and elastomeric polymers.

**ADVANTAGE** - A foam material is produced with extremely small cell sizes and extremely high cell densities. The foaming time is significantly reduced, e.g. to 10 seconds, resulting in increased production.

Dwg.1b/18

**Abstract (Equivalent): US 5158986 A**

A foamed material is provided comprising a non-thermosetting polymerised plastics material and a supercritical fluid introduced into said material forming a supercritical fluid/material system with a number of cells distributed throughout.

Pref. the supercritical fluid is CO<sub>2</sub>. Pref. the polymerised plastics is selected from amorphous polymers, semi-crystalline polymer, liq. crystal polymers, thermosetting polymers and elastomeric polymers. Cell densities of 10 power 9 - 10 power 15 are provided.

**ADVANTAGE** - Wide material density ranges are possible.

Dwg. 0/18

**US 5334356 A**

A system for producing a foamed material comprises an extruder supplied with the material and feeding a die. The extruder is heated and a mechanism engages and transports the shaped heated material through an enclosed vol.. A mechanism connected to the enclosed vol. for supplying supercritical fluid to that enclosed vol., and thus to the continuously heated material, at above atmos. press..

The material is retained within the enclosed vol. for a sufficient

time to permit it to be saturated with the fluid, and then a mechanism removes it from the vol. at reduced press.. A foam heater acts upon the material such as to prod. a shaped continuous material with a number of cells distributed throughout.

ADVANTAGE - Cell densities of 10 power 9 to 10 power 15 of less than 2 micron cell size can be provided.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-506724

第3部門第3区分

(43)公表日 平成6年(1994)7月28日

(31) Int.Cl.  
C 08 J 9/12  
F C 08 L 101:00

識別記号 城内整理番号  
9268-4F

F I

審査請求 未請求 予審査請求 有 (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平4-510863  
 (22)出願日 平成4年(1992)4月3日  
 (35)翻訳文提出日 平成5年(1993)10月5日  
 (36)国際出願番号 PCT/US92/02690  
 (37)国際公開番号 WO92/17533  
 (38)国際公開日 平成4年(1992)10月15日  
 (31)優先権主張番号 682,116  
 (32)優先日 1991年4月5日  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (30)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), CA, JP, KR

(71)出願人 マサチユーセツツ・インスティチュート・  
オブ・テクノロジー  
アメリカ合衆国、マサチユーセツツ・  
02139, ケンブリッジ、マサチユーセツツ  
ツ・アベニュー・77  
 (72)発明者 チヤ、サン・ダブリュ  
アメリカ合衆国、マサチユーセツツ・  
02139, ケンブリッジ、ウエストゲイジ・  
エイ-1  
 (74)代理人 弁理士 川口 雄雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】超微孔質発泡材料

## (57)【要約】

実質的にくまなく分散した複数の気泡を持つ発泡液体／材料系を形成するために材料に導入したその超臨界状態にある二酸化炭素などの超臨界液体を含むポリマー／ラスチック材料などの発泡すべき材料を製造するための方法及び超微孔質発泡材料。気泡密度は約10<sup>9</sup>～約10<sup>11</sup>個／材料gの範囲であり、平均気泡サイズは少なくとも2.0ミクロン未満、好ましくは約0.1ミクロン～約1.0ミクロンの範囲を達成できた。

**特表平6-506724 (2)****請求の範囲****1. 発泡すべき材料：**

実質的に前記材料にくまなく分散した複数の気泡を持つ超臨界液体状態を形成するために前記材料に導入した超臨界液体

を含む発泡材料。

2. 前記材料がポリマー・アラスチック材料であることを特徴とする請求項1に記載の発泡材料。

3. 前記超臨界液体が超臨界状態にある二酸化炭素であることを特徴とする請求項1または2に記載の発泡材料。

4. 前記ポリマー・アラスチック材料が、アモルファスポリマー、半晶性ポリマー、液晶ポリマー、熱可塑性ポリマー及びエラストマー・ポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項2に記載の発泡材料。

5. 前記超臨界液体が第1の超臨界圧力及び第1の超臨界温度で材料中に導入され、これにより前記超臨界液体/材料系を有する前記発泡材料が熱力学的に不安定である時に前記気泡が形成することを特徴とする請求項1に記載の発泡材料。

6. 気泡密度は気泡約10<sup>11</sup>～約10<sup>12</sup>個/材料㎤であり、前

記気泡の平均サイズは2ミクロン未満であり、前記発泡材料中に形成した気泡の全容積は前記発泡材料の全容積の約20～約80%であることを特徴とする実質的に均質分散した複数の気泡を有する発泡材料。

7. 前記者が気泡約10<sup>11</sup>～約10<sup>12</sup>個/材料㎤であり、その平均サイズは約1.0ミクロン未満であることを特徴とする請求項6に記載の発泡材料。

8. 前記部分が50画面5米満であることを特徴とする請求項6または7に記載の発泡材料。

**9. 発泡すべき材料を用意し：**

第1の温度及び第1の圧力で発泡すべき前記材料に超臨界液体を導入し；

前記第1の温度及び第1の圧力から、温度及び圧力を別に選択した第2の温度及び別に選択した第2の圧力に変化させて、実質的にくまなく分散した複数の気孔または気泡を含む超臨界液体発泡材料を製造する

段階を含む発泡材料の製造法。

**10. 前記導入段階が、**

発泡すべき材料の存在下、液体が超臨界液体状態になる温度及び臨界圧力以下の温度及び圧力で液体を供給し；

空温以上の温度で前記材料を導入するために前記チャンバーに超臨界液体を供給し；次いで

前記温度及び圧力制御装置は、前記発泡材料を製造するために、前記温度を実質的に空温に低下させ且つ圧力を実質的に大気圧に減少させることを特徴とする請求項1～2に記載の系。

**11. 振出装置：**

前記押出装置に発泡すべき材料を供給するための装置。

**シートダイ装置：**

前記シートダイ装置は押出材料を提供するための前記押出装置；

前記押出装置に空温以上の温度で前記押出材料を供給して前記シートダイ装置に前記加熱押出材料の連続シートを供

前記液体をその超臨界液体状態にするために、前記液体の温度及び圧力を前記第1の温度及び前記第1の圧力以上に上昇させ、これにより超臨界液体状態の液体を発泡すべき材料に導入する段階

を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

11. 前記超臨界液体を、前記材料が前記超臨界液体で完全に飽和するのに十分な時間導入することを特徴とする請求項1に記載の方法。

12. 発泡すべき材料を含む温度制御したチャンバ；

超臨界液体を製造するための装置；

前記材料に超臨界液体を導入するために前記チャンバに超臨界液体を供給するための装置；

超臨界液体を前記材料に導入して、その材料が前記超臨界

## 特表平G-506724 (8)

のに十分な時間、前記体積部分内で前記材料を保持するための装置；

被圧下で前記体積部分から前記超臨界液体で処理した前記泡沫シート材料を除去するための装置；及び

発泡材料のシートに実質的にくまなく分散した複数の気泡を持つ発泡材料の連続シートを製造するために前記体積部分から除去した前記材料を加熱する発泡加熱装置を含む発泡材料を製造するための系。

15. 材料のシートを体積部分を通って移動するために実質的に一定温度に保持した複数のローラーを前記移動装置が含み；且つ

前記体積部分を通って移動する時に前記材料のシートの滞留時間を制御するために前記ローラーの少なくとも1つの位置を制御する装置を前記移動装置が含むことを特徴とする請求項1-4に記載の系。

16. シール紙であって、これを通って前記シート材料が前記体積部分を移動する導動用圧カレールを前記移動装置が含み、さらに低温で前記体積部分から除去したシート材料を移動するためのチルドローラー装置を含むことを特徴とする請求項1-4に記載の系。

製造するため、前記超臨界液体の前記溶融材料への導入用に、前記押出装置に大気圧より高圧で超臨界液体を供給する装置

前記高圧より低い圧力の体積部分を通って前記シート材料を移動し、前記高圧の体積部分を通って移動する時に前記シート材料の温度を選択した温度に保持するための装置、実質的にくまなく分散した複数の気泡を有する連続シート材料を製造するために、前記シート材料が前記体積部分を出す時にシート材料を加熱するヒーターを含む発泡加熱装置を有する、発泡材料を提供するための系。

21. 前記移動及び温度保持装置が複数のチルドローラーを含むことを特徴とする請求項20に記載の系。

22. 前記体積部分を通って移動する時に前記シート材料

17. 前記発泡加熱装置が1つ以上のヒーター及び前記ヒーターに接する通路に沿って除湿したシート材料を移動するためのヒーター移動装置を含むことを特徴とする請求項1-4に記載の系。

18. 前記移動装置が；

1つ以上のローラー；及び

前記シートがヒーターに接した通路に沿って移動する時間を制御するために前記1つ以上のローラーの少なくとも1つの位置を制御する装置

を含むことを特徴とする請求項17に記載の系。

19. 発泡材料の連続シートをアニーリングするための装置をさらに含むことを特徴とする請求項1-4に記載の系。

20. 押出装置；

シートダイ装置；

前記押出装置に発泡すべき材料を供給するための装置；前記押出装置でその押出時に、前記材料を溶融状態にするための前記押出装置加熱用装置；

前記材料を前記超臨界液体で完全に飽和し、前記超臨界液体純粋材料が前記押出装置から前記シートダイ装置に供給され、前記超臨界液体で饱和した前記材料の連続シートを

動する時間を制御するために前記1つ以上のローラーの少なくとも1つの位置を制御する装置

を含むことを特徴とする請求項20に記載の系。

24. 発泡材料の連続シートをアニーリングするための装置をさらに含むことを特徴とする請求項20に記載の系。

25. 押出装置；

シートダイ装置；

前記溶融材料を前記超臨界液体で完全に飽和して、前記超臨界液体で飽和した前記材料が、前記押出装置から前記シートダイ装置に供給されてその連続シートを經過するため、前記超臨界液体の前記溶融材料への導入用に、前記押出装置に大気圧より高圧の超臨界液体を供給する装置；

実質的に前記高圧と同じ圧力の体積部分を通ってシート材

## 特表平6-506724 (4)

明細書  
超微孔質発泡材料

## 産業上の利用分野

本発明は、一般的に発泡材料、詳しくは発泡プラスチック材料並びに、このような材料の作成及び使用方法、特に比較的大きい材質密度及びその単位容積当たり多數の非常に小さい気孔または気泡を形成し得る超微孔質発泡材料を製造するための超臨界液の使用に関するもの。

## 発明の背景

既知の発泡材料(例えば、発泡ポリマープラスチック材料)の製造技術は長く周知である。このような目的の簡単的な技術では通常、化弾的または物理的発泡剤を使用する化学的発泡剤の使用については、*Lennelladeによる"Paint & Engineering"*(Vol. 32, 1976年6月)に記載されており、このテキストでは、臨界温度で分解し、〔種類または複数の例外(例えば、塩素、二酸化炭素または一酸化炭素)〕を放出する通常低分子量の有機化合物である種々の化学的発泡剤について論議している。物理的発泡剤を使用する方法としては、加圧下で溶融ポリマーに気体を導入するか、またはオリマー充填用の成分として気体を導入することが挙げられる。閉鎖プラスチック流(flowing stream)に気体を注入す

- ことを特徴とする請求項24に記載の系。  
 27. 前記体積部分を退って移動する時に前記シート材料の滞留時間を利用してるために、前記ローラーの少なくとも1つの位置を相殺する装置をさらに含むことを特徴とする請求項26に記載の系。  
 28. 発泡条件を保持するために発泡材料のシートが通過する1つ以上のタルドローラーをさらに含むことを特徴とする請求項24に記載の系。  
 29. 発泡材料のシートをアニーリングするための装置をさらに含むことを特徴とする請求項25に記載の系。

ることは、例えば、米国特許第3,786,779号(Greenberg, 1970年3月12日発行)に記載されている。このような初期に使用された標準発泡工場では、プラスチック材料内に比較的大きい(例えば、100ミクロンオーダー以上)気孔または氣泡ができる、並びに比較的大きい(例えば、出発材料の25%-30%)の無孔率(void fraction)となる。単位容積当たりの気孔数は比較的小なく、発泡材料内にこのような気泡は通常均一分散しないこともある。このような材料は、機械的強度及び剛性が比較的低く、その誘電率は制御できなかった。

このような標準的発泡材料の機械的性能を改善するためには、気泡密度が高く、気泡サイズが小さい発泡プラスチックを製造するための超微孔質工法が開発された。このよう

なことは、所望の最終密度に応じて所望のサイズにまで気泡を成長促進させて、超微孔質の気孔または気泡を持つ発泡材料を製造する。次いで材料をさらに急速に冷却、即ちクエンチして、微孔構造を保持する。

このような技術は、気泡密度(即ち、出発材料の単位容積当たりの気泡数)を増加させ、既存の気泡構造内にあるものよりもはるかに小さい気泡サイズとし得る。記載の超微孔質工場により、ポリマーに初めから存在する臨界サイズより通常小さい気泡サイズができるので、材料の密度及び組成は、その所望の気泡特性を達成にせずに制御し得、同時に異種のポリマーの機械的特性(例えば、ポリマーの機械的強度及び剛性)も増強する。種々の熱可塑性及び熱硬化性プラスチックを用いて製造した微孔質発泡材料は、主

をウェブに分散させる。ウェブを発泡ステーションで再加熱して発泡を誘導し、ウェブを作る前に発泡工程の温度及び時間を制御して形成の特性を作成する。この工程は、通常法で発泡プラスチックウェブ材料を製造するために設計されている。発泡材料中の気泡サイズは、直径2~9ミクロンの範囲を変動する。

より小さな気泡サイズ(例えば、1.0ミクロン未満)及び1立方センチメートル当たり気孔数数倍(即ち、気孔10<sup>3</sup>個/発泡材料g<sup>-1</sup>)のより大きな気泡密度を提供する改良発泡材料を得るのが望ましい。このような材料は、80%以下またはそれ以上の非常に高い気孔百分率(高い材料密度)から20%未満の本質に低い気孔百分率(高い材料密度)の広範囲の気孔百分率を提供する能力も持たねばならない。

さらに、工程の間にプラスチックを加热する必要性を除去して製造工程を簡略化する目的ために、周間温度付近で微孔質プラスチックを製造し得るのが望ましい。また、発泡材料の製造速度を速めて、発泡工程の全工程時間をかなり短縮するために、液体をポリマー中に溶解させる速度を増加させるのが望ましい。

今まで使用されたり、使用しようと試みられてき

る液体をポリマーに導入してしばらくすると、その液体及びポリマーの完全飽和溶解ができる。前記の説明は、当該工程時に何が発生するかのもっともな理屈的説明であると考えられているが、本発明は、このような特異的な工程が必ずしも記載のように発生するとは解釈されない。

液体/ポリマー溶液が静置に選択した温度及び圧力でその中に十分量の超臨界液体を含む場合、液体/ポリマー系の温度及び/または圧力を急激に変化させると熱力学的不安定性が誘発し、発泡ポリマーが製造する。得られた発泡材料は、気泡密度1立方センチメートル当たり気孔数数倍、平均気孔または気泡サイズ1.0ミクロン未満、時には0.5ミクロン未満となり得る。さらに言明により、このような材料の発泡は、時には周囲温度(室温)条件下で達成

### 特許平6-506724 (5)

た方法はいずれも、このように非常に小さな気泡サイズ、このように非常に高い気泡密度及び改良材料特性を提供する広範囲の材料密度を有する発泡材料を提供できなかつた。  
発明の概要

本発明により、超臨界液体(即ち、その超臨界状態にある気体)を使用して、発泡すべき材料に供給することにより超微孔質発泡材料を製造する。超臨界液体は、出発材料好ましくは例えばポリマープラスチック材料中発泡剤として使用する。比較的低価及び比較的高圧で製造した比較的高密度の超臨界液体を使用して、工程の飽和温度をポリマーの融点にまで上昇させる必要なく、ポリマーを飽和させる。

最初に到達する機構は、詳細が完全に解明されていないが、ポリマー中の超臨界液体の濃度割合が適度なレベル(例えば、多分約15%~20%)に達するまで、超臨界液体(溶解として)は最初にポリマー材料(溶解として)に溶解していると考えられている。数パーセントのレベルでは、超臨界液体は溶媒として作用し、ポリマーは溶質として作用する傾向がある。しかしながら、超臨界液体及びポリマーが工程の間に溶媒としてはまたは溶質として作用しようとも、超臨

図2は、種々の材料をその超臨界液体状態とするために必要な臨界温度及び臨界圧力のチャートを示す。

図3は、本発明の超微孔質発泡材料を形成する環状の環団を示す。

図4及び5は、二酸化炭素を使用するときの図3の系の理想操作及び実際操作に関する、本発明の一環節の方法を説明するのに有用な压力対容積の関係のグラフを示す。

図6、7、8、9、10及び11は、本発明の種々の超微孔質発泡材料中にできた気泡の典型的な断面図を示す断面写真を示す。

図12は、実験的に同一環状条件下で本発明により製造した種々の超微孔質発泡ポリマープラスチック材料にできた平均気泡サイズの線グラフを示す。

図 16 は、本発明の押出方法を使用するさらにもう一つの連続系を示す。

図 17 は、本発明に従って材料の発泡及び製品の成形を実施する系を示す。

図 18 は、超臨界液体によって材料を熱和させるのに必要な時間が微孔質の発泡に通常必要な時間より非常に短縮される本発明の射出成形系を示す。

#### 実施例

超臨界液体とは、材料を超臨界液体状態におくために、臨界圧力を越える圧力及び臨界温度を超える温度で保持されている材料として定義し得る。このような状態では、超臨界液体は、実際、気体及び液体の両方として作用する特徴を持つ。従って超臨界状態において、このような液体は液体と気体の性質を併せ持つ。液体は気体の性質と同様に溶質負荷により迅速に分散し得るようにその表面張力は液体よりもかなり小さい。

例えば、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )は、31°C を超える温度及び 1100 psi を越える圧力で超臨界状態となり得ることは公知である。例えば図 1 及び図 1A は、二酸化炭素の圧力対比等温線 1.0 及び 1.2 (図 1)並びに温度対比エントロピー(図 1

#### 特表平6-506724 (6)

A) 曲線を示している。図 1 の膨張域 1.1 で表される圧力が 1100psi 以上で温度が 31°C 以上の場合(曲線 10A)及び、図 1 A の膨張域 1.3 で表される温度が約 31°C 以上で圧力が約 1100psi 以上の場合(曲線 12A)では、二酸化炭素はその超臨界状態にある。他の方法で表すと、図 1 B は、このような臨界圧力(1189psi)及び臨界温度(31°C)が膨張域 1.4 によって超臨界状態を定義するように示される場合の二酸化炭素の圧力対温度の関係を示している。

図 2 のチャートは、種々の公知の典型的な材料の臨界温度及び圧力を示しており、その値以上では、このような材料はその超臨界液体状態にある。

図 3 は、本発明の超臨界発泡材料を製造するのに使用するための典型的な系の構図を示している。図から理解できるように、非臨界状態の二酸化炭素源は、 $\text{CO}_2$ が上記の臨界圧以下の圧力及び温度で保持されている加圧  $\text{CO}_2$  シリンダ 20 により供給される。その中の約 1/3 は高圧バルブ 22 を介して導管 21 を通って高圧チャンバ 23 に供給される。

チャンバの温度は、例えば、温度調節されたエンクロージャ 24 にチャンバを設置することにより制御し得る。例えば、ポリマー・プラスチック材料などの材料 25 は、チャ

ンバ 23 内に設置される。チャンバ温度は、選択された初期温度レベルに設定するように制御される。

発泡材料に導入するのに使用するチャンバ 23 に超臨界液体(例えば、超臨界状態の  $\text{CO}_2$ )を提供するための本発明の工程を理解するためには、理想的(図 4)及び実用的(図 5)二酸化ビニルポリマープラスチックと共に超臨界液体状態で  $\text{CO}_2$  を使用する場合の実際の実験例(図 5)の両方の関係を示す図 4 及び 5 に示されている圧力-容積の関係を考慮すると有用である。

超臨界  $\text{CO}_2$  液体を提供するための具体的な典型的工程では、チャンバ 23 の温度は、当該界で周知の前処理方法を使用してエンクロージャ 24 の好適な温度制御により最初に 25°C に設定する。 $\text{CO}_2$  ガスは、例えば圧力 250psi(5.8MPa)

ンバ 23 内の圧力は再び  $\text{CO}_2$  シリンダの 850psi レベルに上昇する(図 4 及び 5 の C 点)。チャンバ温度を再び削減して 0°C から高い温度、この実験例の場合に選択されないものに上げる。圧力は 550psi から、理想的な場合に理像的に示されるより高い値、600psi に上昇する(図 4 の D 点)。実際には、チャンバ 23 により選択される限界を超えないよう前に削減しなければならない。実際には、高圧レベル、例えば 3998psi に上げる(図 5 の D 点)。

D 点では  $\text{CO}_2$  は超臨界状態にあり、超臨界液体として使用する。この点で、 $\text{CO}_2$  をポリマー・プラスチック材料 25 に供給して、経時孔質発泡工程に十分量の超臨界  $\text{CO}_2$  を含む液体/ポリマー溶液を形成する。溶液は超臨界  $\text{CO}_2$  で飽和されているので、発泡工程はポリマープラスチックの厚さ

## 特表平6-506724 (7)

材料を除去すると、その圧力及び温度はすぐに周囲温度(例えば、25°C、14.6psi)になると既定できる。温度/圧力条件がこのように急速に変化すると、熱力学的不安定性が誘導され、材料内で発泡(気泡の核形成及び気泡の膨張)する。周囲の超臨界CO<sub>2</sub>発泡PVC材料となるのにかかる発泡時間は、例えば約1または2分であり、その時間は移動前の材料温度に多少依存する。このようなPVC材料は気泡密度約 $2 \times 10^{12}$ 気泡/cc及び平均気泡サイズ約0.8ミクロンとなることが知見された。気泡密度は、主に液体/ポリマー液滴中の超臨界液体量の函数である。このような材料の典型的な断面の顕微鏡写真は、2000倍に拡大した図7に示されており、材料内に実質的に均一な気泡が形成している。

実質的に同一方法を使用して、同様の実験例で発泡材料を作成した。例えば、グリコール改質ポリエチレンテレフタレート(即ち、コポリエステル)ポリマー材料(PETG)に約10時間、千分之一の超臨界CO<sub>2</sub>を供給し、電極及び大気圧条件に移動すると、液体/ポリマー系は約1または2分内に発泡し、これにより実質的に均一な気泡組織、気泡密度約 $3 \times 10^{12}$ 気泡/cc及び平均気泡サイズ約0.9ミクロンの超臨界CO<sub>2</sub>発泡PETG材料ができたことが知見された。その

1000倍に拡大した顕微鏡写真を、図8に示す。

時には、特に半成品材料を使用する場合、発泡温度より高くしなければならないことが知見され、例えば厚さ1/16インチの粗質PVC材料のシートを使用する場合、完全に飽和した液体/ポリマー系は、圧力約150(10.2MPa)及び温度43°Cで約15時間で発生し得る。系に形態、材料は周囲の温度よりもずっと高い温度(例えば160°C)で周囲圧力を発泡する。このような発泡は、オーバーから飽和した粗質PVCポリマーを移動し、容器内でレベルの温度の液体グリセリン槽に配置することに実施し得る。超臨界CO<sub>2</sub>発泡は、約10秒以内に起きることが知見された。この場合、平均気泡サイズは約1.0ミクロンで気泡密度は約 $2 \times 10^{12}$ 気泡/ccとなり、材料中にこのような気泡は適度に均一配置している。このような発泡PVC材料の5000倍に拡大した顕微鏡写真を図9に示す。

低密度及び高密度ポリエチレン(LDPE及びHDPE)ポリマーの場合に同様の発泡温度160°Cを使用した。厚さ1/16インチのPEの低密度シートの場合、好適な液体/ポリマー:圧力3000psi及び温度43°Cで10時間で形成し、超臨界CO<sub>2</sub>は160°Cレベル、周囲圧力で約20秒で起きた。この、

操作により非常に小さい平均気泡サイズ約0.1ミクロン及び気泡密度約 $4 \times 10^{12}$ 気泡/ccとなった。厚さ1/16インチの高密度PEのシートの場合、周囲の液体/ポリマー系は3000psi及び43°Cで10時間で形成し、160°C及び周囲圧力を約20秒で発泡した。このような操作により、非常に小さい平均気泡サイズ約0.2ミクロン及び気泡密度約 $6 \times 10^{12}$ 気泡/ccとなった。この典型的な発泡LDPEポリマー及び発泡HDPEポリマーの顕微鏡写真は、各々5000倍(図9)及び2000倍(図10)に拡大した図9及び図10に示されている。

もう一つの実験例では、厚さ1/16インチのポリカーボネットポリマーシートは超臨界CO<sub>2</sub>を供給して圧力1600psi(10.2MPa)及び温度43°Cで15時間で好適な液体/ポリマー系を形成した。この場合、周囲の温度は43°C、周囲圧力は160°Cであり、周囲圧力で約20秒で起きた。

くなるほど気泡密度が大きくなることが知見される。本発明の工程で使用するための超臨界液体は、上記例では温度43°C、圧力1500psiまたは3000psiで製造し、この密度は約85°C～約45°C以上に変えられ、圧力も約1psi～約6000psi以上に変えてよい。超臨界液体は比較的密度でなければならず、例えば超臨界CO<sub>2</sub>液体の場合、1立方センチメートル当たり約0.018モル～約0.022モル密度を使用し得る。

図3を参照した上記方法は、バッチ式製造法であるポリマープラスチックペレットまたはシートを使用すれば、既存でも発泡材料を製造し得る。例えば図14は、粗質液体を使用してポリマーを発泡させるためにチャンバーを用いた。

### 特表平6-506724 (8)

トを、機器的に一定温度で保持するローラーの装置36に供給する。モーター37を使用してローラー35の位置を制御し、積いてチャンバ内に滞留するシート長を制御することによりチャンバ各内のポリマーシートの滞留時間を制御する。セラーシステム36をチャンバ38内に設置し、その源39から超臨界液体をここに供給する。例えば、ガス状のCO<sub>2</sub>源39はコンプレッサー40にCO<sub>2</sub>ガスを供給し、コンプレッサーのガスの温度及び圧力はチャンバ38に供給する際にCO<sub>2</sub>をその超臨界状態にあるように制御する。

選択速度(例えば、約1.0インチ/秒の速度)でローラーシステム36を介してポリマープラスチックシートを移動する際に、超臨界液体及びポリマーは液体/ポリマー系を形成し、十分量の液体が供給されて、チャンバ38から離れる時にシートが液体で完全に飽和する。ポリマーの飽和シートがチャンバ38から普通な運動用圧力シール42、次いで、1対のチルドローラー43を介して発泡チャンバ41に出る。液体/ポリマーシートが運動用シール42を介してチルドローラー43に出ると、チャンバ38の圧力からチャンバ41の圧力(例えば、高圧圧力)で起きる圧力

以下により、液体/ポリマー材料内に気泡が核形成し、これはチルドローラー43で保持される。液体/ポリマーシート材料は次いで、シートに附着する発泡ヒーター44を通してすることにより加熱され、その滞留時間は、モーター45を使用したチャンバ41に積載するヒーター44中に滞留するシート長を変化させることにより制御される。液体/ポリマー材料の温度上昇により、液形成した気泡が膨張し、ポリマー材料は発泡ヒーター44領域を離れるに連れて速度に発泡する。

さらに任意的に添加される段階では、充填材料は、所望により発泡シート材料をアニーリングヒーター46に供給することによりアニールし得、そのアニール工程時間は、モーター47を使用して隔膜ヒーター46に滞留するシート長を変化させることにより制御し得る。発泡し、次いでアニールした材料を発泡チャンバ41から巻取り、貯蔵するためにローラー装置48に供給し得る。

もう一つの連続発泡工程は、異なる異なる方法で図14のシステムを使用して図15に示されている。図中に示されているように、超臨界液体をポリマープラスチック材料に供給し、ポリマープラスチック材料を押出機バレル30

から押し出し、超臨界液体(例えば、CO<sub>2</sub>)を前述の如くCO<sub>2</sub>ガス供給機30及びコンプレッサー31から得る。超臨界液体を好適に選択した位置で加熱押出機30内部に供給し、液体を溶融ポリマー材料に導入する。十分量の超臨界CO<sub>2</sub>を供給し、ポリマーが超臨界液体で完全に飽和された溶融液体/ポリマー材料を形成する。溶融液体/ポリマー材料は、押出機バレル30から出てシートダイヤ34に供給される。シートダイヤ34は、このような液体/ポリマー材料のシートを形成し、次いで、飽和シートは発泡チャンバ2内のチルドローラーの装置33に供給される。チャンバ2内の圧力は押出機バレルの圧力よりも低いレベルに保持され、液体/ポリマー材料がチャンバ2に入るとときに圧力が低下する。封筒内で気泡が核形成され、チルドローラーは

37、45及び47を上記の如く使用して、チャンバ2内の均等する領域のシートの滞留時間を制御する。

図14及び15に示されている連続法のさらにもう一つの基盤が図16に示されている。ここでは、その超臨界状態の超臨界液体(例えば、CO<sub>2</sub>)を図15に記載の如く押出機バレル30に供給し、そこから押出した液体/ポリマー材料を飽和させる。次いで押出した材料を液体/ポリマー材料のシートに成形し、内部の圧力が压力コントローラー59により好適に制御されている加压チャンバ58に供給する。シート材料は一定温度のローラーの装置36に供給され、運動用圧力シール54を介してチャンバ58を出る。

チャンバ58内の圧力が突発的に、コンプレッサー51より供給された超臨界液体の飽和圧力と同一圧力に保持さ

當時同社、前述のように各モーター 37 及び 47 により制御される。

チャンバラ 5 内の圧力がコンプレッサー 1 により供給されたる超臨界液体の飽和圧力よりも低いレベルに制御される場合、シート材料がシートダイ 34 から出でた後チャンバラ 5 に入る際に気泡が形成する。ナルドローラー 6 は該形成した気泡を保持する。次いで、ポリマー材料が運動用シール 7 を出てより低圧(例えば、常圧)のアーリングチャンバラ 5 に出る際に気泡が膨張するので、この時点で完全に発泡したポリマー材料が得られる。ナルドローラー 6 は気泡膨張を保持する。図 16 に組立の上うなこの操作では、発泡(即ち、気泡の形成及び気泡の膨張)は実質的に、系内で発生する圧力差だけで起きる。このような操作は、例えは、運動用シール 4 2 での圧力差により気泡が形成し、発泡ヒーター 4 4 の温度差により気泡が膨張する図 14 の操作と対照的である。このような操作は、例えは、シートダイ 34 の出口での圧力差により気泡が形成し、発泡ヒーター 4 4 の温度差により気泡が膨張する図 15 の操作とも対照的である。

図 1 ～ 16 を参照として記載した構成は、個々の温度[即

えば、2000psi (28MPa) ]に加圧し、チャンバラ 4 回の温度は、超臨界液体の露点温度またはそれ以上のオーダーの露点温度に保持する。超臨界温度は、実際には当該ポリマー材料に保存した期間後にポリマーシート 6 を発泡する。チャンバラ 5 の温度を露点(露點温度)に下げ、ポリマーシートを超臨界液体で飽和すると、金型ボディ 6 3 はキャビティ 6 2 内に下方へ移動し、詳しくはチャンバラ内の圧力は、圧力解放バルブ 7 0 の操作により減少する。圧力低下により気泡が形成し、製品の成形に連れてポリマー材料内の気泡が膨張しポリマー材料が発泡し、発泡材料から製品が成形し、超臨界構造の製品ができる。従って製品は、金型 6 1 の露点で空気(露點温度)で発泡し且つ成形する。上記開示の構成において、ポリマーは既往は公報せらる。

### 特表平6-506724 (6)

も、空気(露點温度)または高い温度]で超臨界液体を離して発泡し得る方法を開示している。図 17 は、発泡 1 及び以後の製品の成形を周囲温度、即ち、室温で全般に操作で実施し得る実用的な系を示している。本明細書、溶解され得るよう、金型キャビティ 6 2 に一致する、に成形された上部金型ボディ 6 3 及び金型キャビティ 6 2 を有する下部金型ボディ 6 1 を含む金型は、金型ボディ 6 1 がチャンバラ 6 4 内にしっかりと据え付けられ、金型ボディ 6 1 は、好適な運動用圧力シール 6 5 を介して、矢印 2 により嵌め得るように外部から適切に与えられた油(オフキまたはピストンカ)を使用してキャビティ 6 2 の内に相互通じて移動するための導動可能に据え付けられていく。

ポリマープラスチック材料の密接早いシート 6 6 をの超臨界状態の超臨界液体(例えは、CO<sub>2</sub>)をその測定から好適なバルブ 6 9 を介してチャンバラ 6 4 に、通常の温度以上の温度で供給する。チャンバラ 6 4 を比較的高

度であり、他の用途ではこのような目的に必要な時も減らすことも望ましい。例えは、超臨界充発泡材料を1ために比較的早い製造速度で溶滴する懸念において本明細書を使用し易くするために、より短い加热時間:用するのが望ましいこともある。これを実現するための方針は、図 18 の系に示されており、この图では、例えは、熱可塑性材料を金型に射出するためには、超臨界液体を押出バルブ 7 0 に導入している。

図 18 の様に示されているように、押出バルブ 7 0 1 当該界で所加の不規則な刃を持つ型の複合スクリュー 2 を使用し、この中にホッパー・アセンブリ 7 2 を介して、マテリアルのアラスチックペレットを導入する。押出バルブ 7 0 に加熱すると、ペレットが可塑化され、図 14、15、16、

により、高圧のバレルでバレル内の圧力を急激に増加しないように、CO<sub>2</sub>ガスを挿入する前に予温加熱して下さい。あるいは、CO<sub>2</sub>ガスは外部から導出バレルにその船艤界状態に転換され得、超臨界CO<sub>2</sub>液体として混合スクリューに供給し得る。

超臨界CO<sub>2</sub>液体を混合スクリューにより溶融ポリマー材料と混合すると、2種類の材料の接触領域が混合工程により増加し、分散するのに必要な深さがこれによって減少するので、このような混合により、親くポリマー中の分散及び超臨界CO<sub>2</sub>液体の効率的な飽和が促進する。

従って、超臨界CO<sub>2</sub>液体を混合スクリューの動きにより溶融ポリマーと混合する。混合スクリューが回転すると、混合したCO<sub>2</sub>/ポリマー系に二次元の界面が発生する。ポリマー溶融物中の超臨界CO<sub>2</sub>液体の泡は界面域の界面方向に沿って延伸される。次いで、延伸された泡は混合スクリューにより発生した運動の振動により壊れて小さな球状の泡になる。混合スクリューで使用した不規則な刃は、球状に対してCO<sub>2</sub>/ポリマー界面の配向を変化させ、その中に発生する層の混合効率を上昇させる。

CO<sub>2</sub>/ポリマー混合物は、複数に対してCO<sub>2</sub>/ポリマー界面

するので、半径の小さい混合成分を使用すると良好に混合できる。混合成分の数及びその半径は、十分且つ好適な静的混合操作を確実にするように選択し得る。

CO<sub>2</sub>/ポリマー系の静的混合物、浴中のCO<sub>2</sub>分子もそれぞれの泡を取り巻くポリマー溶融材料に規定か分散する傾向がある。しかしながら、初期分散操作は、二相混合物を導入する散乱チャンバーで実施する。次いで、混合物は、CO<sub>2</sub>がそのポリマー中に拡散する時に散乱チャンバー内で完全な一相溶液となる。こうしてできた超臨界CO<sub>2</sub>/ポリマー溶融中のCO<sub>2</sub>濃度は実質的に浴槽内で均一で、浴槽は完全に均質である。超臨界CO<sub>2</sub>液体がポリマー中に均一に充填に分散怠つ飽和しない場合、最終的に形成した充満構造は、

#### 特表平6-506724 (10)

の配向を遮断して変化させ、これによって混合工程も混ぜする目的(static)ミキサー74に供給される。導出バレルで使用するための静的ミキサーは当業界では周知であり、市販されている。前のミキサー74の直径は小さくなければならず、前のミキサーは、以下に記載するように選択された複数のミキサー成分75を含み得る。

静的ミキサー成分の直徑が大きすぎると、その部分のCO<sub>2</sub>/ポリマー混合物の流速は小さくなり、結果として静的ミキサー成分により生み出された界面は小さくなる。従って表面張力は高くなり、表面張力強度比既定の小さな界面域の作用に打ち勝つので、球形の泡は保持される。直徑が小さすぎると、このような高い表面張力により静的ミキサーはCO<sub>2</sub>/ポリマー系を混合するには有効ではない。従って、静的ミキサーの直徑を比較的小さくするのが望ましい。

静的ミキサー74で発生する静的混合の特徴的な長さ(characteristic length)すなはち、混合したCO<sub>2</sub>/ポリマー層の繊維率は、約4/2<sup>n</sup>(但し、nは静的ミキサー成分の直徑であり、nは混合成分75の数である)である。このような混合の特徴的な長さは、混合ミキサーの半径が小さくなるに連れて並びに比例的多數の混合成分を使用すると減少

の減少が大きい程、気泡の成長速度が早くなる。導出バレル30内で核形成した気泡が成長するのを防ぐために、バレルを高圧に保持する。次いで核形成した気泡を含む浴槽を、金型79の金型キャビティ78に射出し、金型充填工程時に気泡が成長しないようにカウンターブレッシャーを与えることによって金型キャビティ内の圧力を制御する。カウンターブレッシャーは、遮断バルブ80を介してその導管から加压下で空気を導入することにより得られる。原則的に、金型キャビティが膨脹すると、その中の圧力が直徑に減少し、気泡成長を促進する不安定な圧力が生じて金型キャビティ内で気泡が成長する。

従って、金型の断続により、断続の小さな気泡サイズ及び高い気泡密度を持つ成長且つ充満した気泡製品が得られる。混合

特表平6-506724 (1)

実現し得る。

本発明の上記取扱を参照として記載の如く、発泡操作を実施するのに超臨界液体を使用して実施する際に、発泡ボリマー材料の気泡サイズを非常に小さく且つその気泡密度を高くすると、特に、先の掲示の気泡または該乳液発泡材料と比較して、かなり改良した性質の発泡材料が得られる。従って、材料の量(即ち、材料密度)がかなり多くても、その機械的強度及び耐候はかなり大きい。さらに本工程では少量のボリマー材料しか使用しないので、材料を節約でき、そのコストも安くなる。

上記に説明した本発明の構造は本発明の好ましい態様について記載したものであり、当業者には本発明の趣旨及び範囲を遡説せざりその他の態様が容易に考へつくであろう。しかし、本発明は、付記請求項の定義以外の上記記載の具体的な態様に限定されない。

FIG.2

超臨界液体	臨界温度 (°C)	臨界圧 (bar)
CO <sub>2</sub>	31.1	1071.3
エタン	32.3	708.5
エチレン	9.3	742.1
N <sub>2</sub>	-147.0	492.3
Fr = 12	115.7	561.9
O <sub>2</sub>	-110.6	736.2
アセトニテ	138.5	1639.7
*	374.3	3200.1

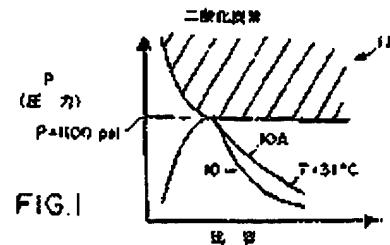
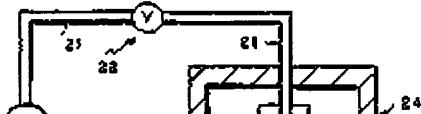


FIG.1

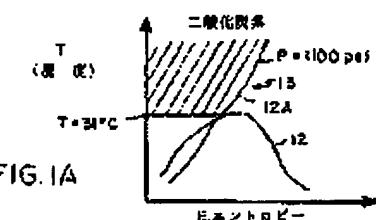


FIG.1A

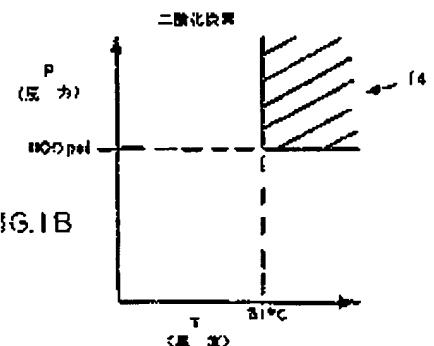


FIG.1B

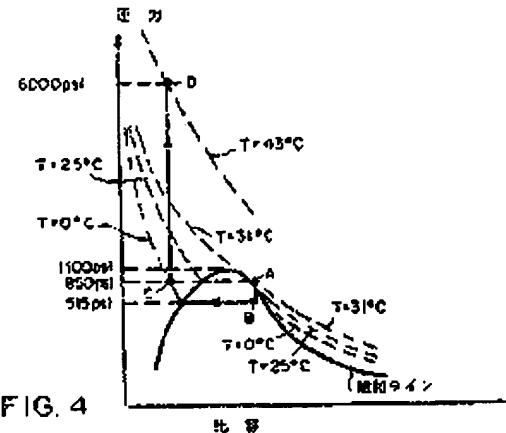
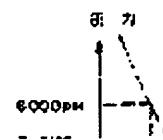
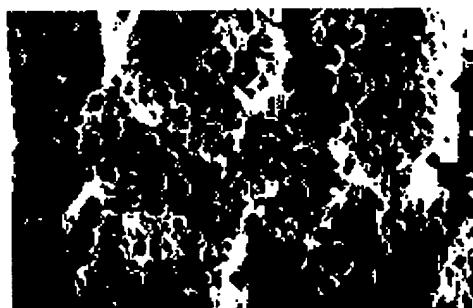


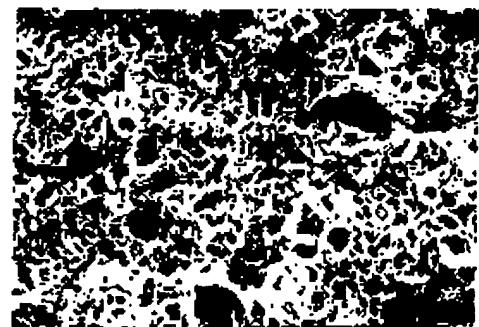
FIG.4



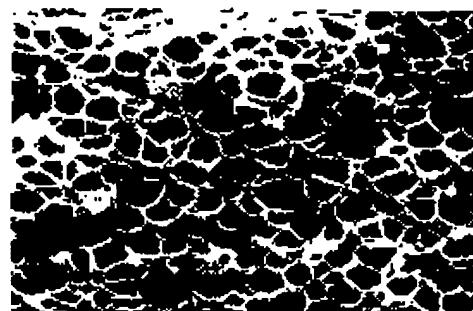
特表平6-506724 (12)



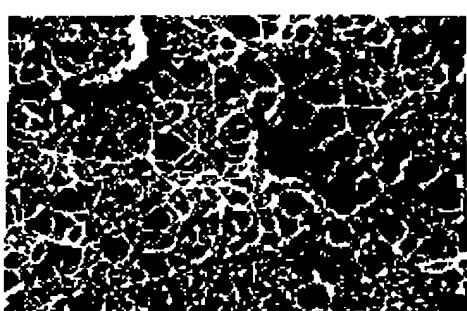
(1x2000)  
FIG. 6



(1x5000)  
FIG. 8



(1x1000)  
FIG. 7



(1x5000)  
FIG. 9



(1x2000)  
FIG. 10

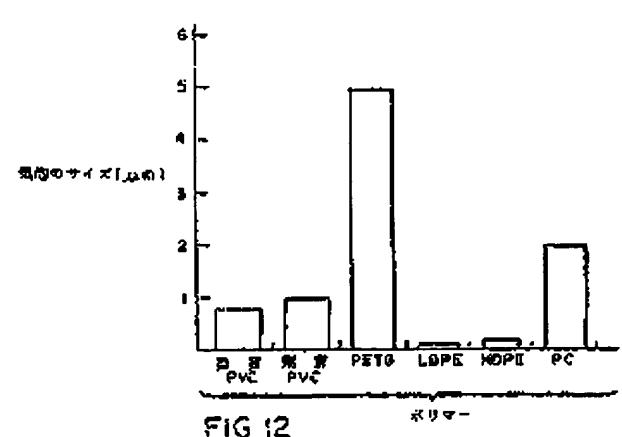
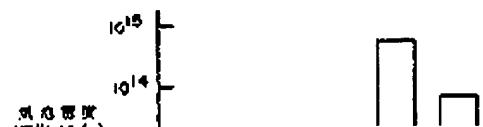


FIG. 12



特表平6-506724 (13)

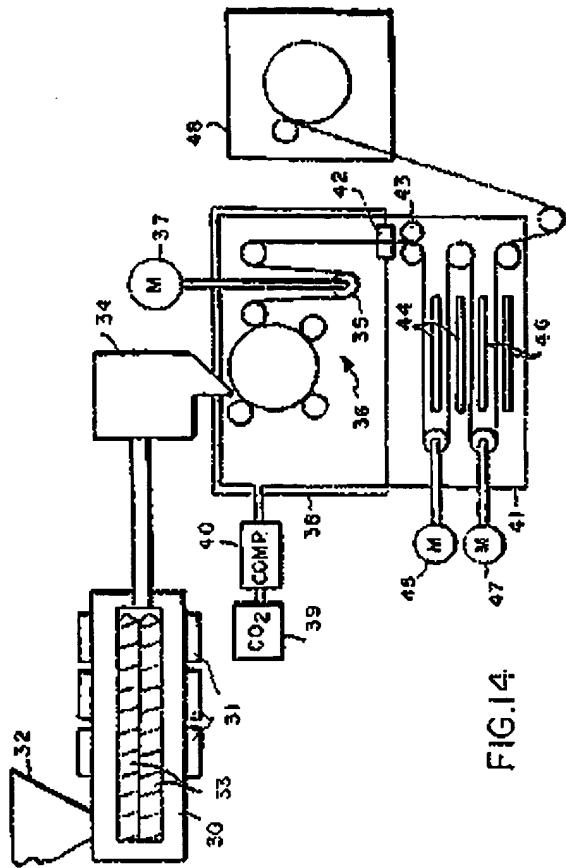


FIG. 14.

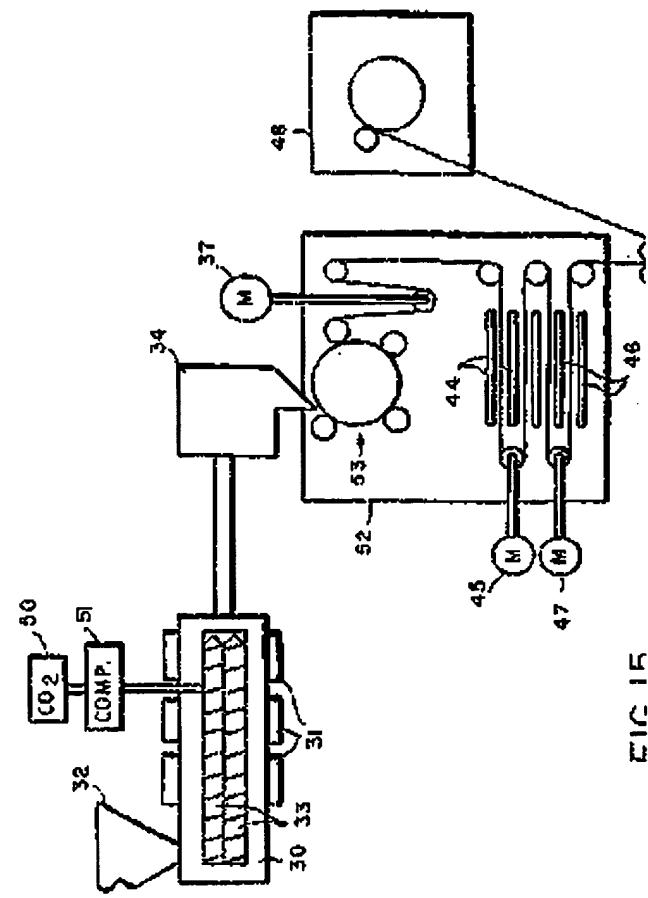
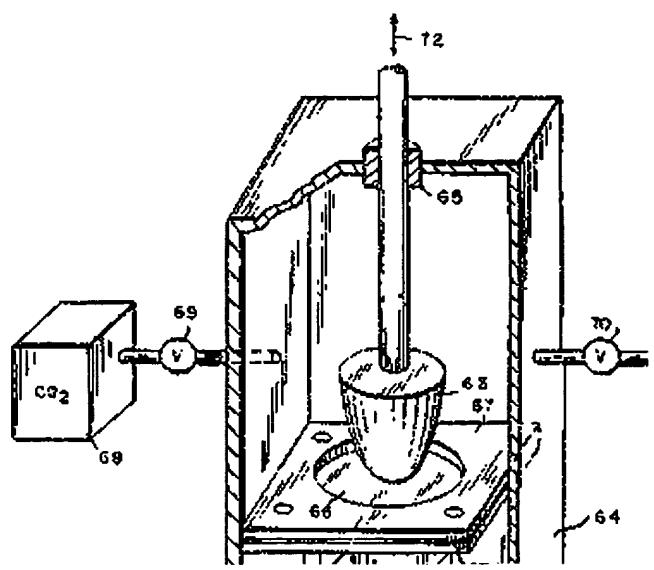
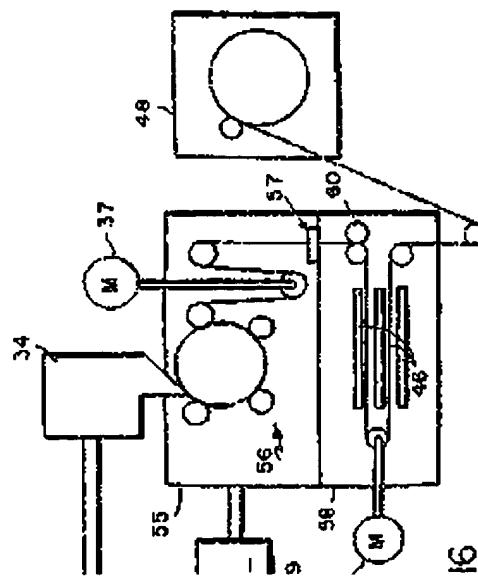
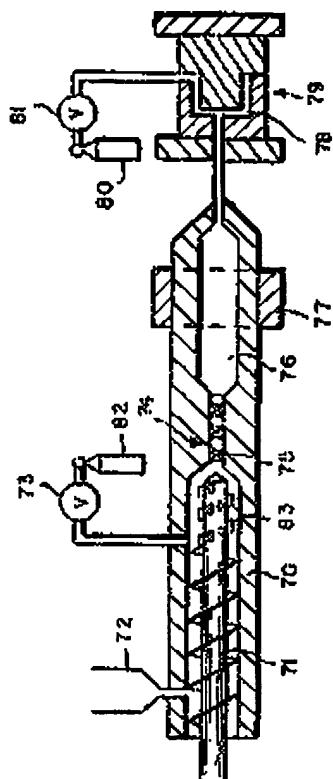


FIG. 15.



特表平6-506724 (14)



६३

## フロントページの統一

(72) 発明者 スー・ナム・ビー  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ、  
01776、サドベリー、メインード・ファー  
ム・ロード・34

(72) 発明者 ポールドウイン、ダニエル・エフ  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ、  
02155、メッドフォード、ウエラー・アベ  
ニュー・17、アパートメント・1

(72) 発明者 パーク, チャル・ビー  
アメリカ合衆国、マサチューセツツ、  
02139、ケンブリッジ、メモリアル・ドラ  
イブ・550、ルーム・12・ビー・3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**